

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CL 2207USNA

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑪ **DE 3346136 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C08 G 65/20**  
C 08 G 65/10

②① Aktenzeichen: P 33 46 136.8  
②② Anmeldetag: 21. 12. 83  
④③ Offenlegungstag: 4. 7. 85

DE 3346136 A1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Müller, Herbert, Dr., 6710 Frankenthal, DE

**Behördeneigentum**

⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylendipolyoxialkylenglykolen

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylendipolyoxialkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylendioxyd in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, wobei man die Polymerisation in einem Reaktor an einem fest angeordneten Bleicherde-Katalysator und unter Rückführung des Reaktionsgemisches vornimmt, und wobei man zum Reaktionsgemisch, welches man nach dem Durchströmen des Reaktors erneut dem Reaktor zuführt, weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das zurückzuführende Reaktionsgemisch, eines Gemisches aus Tetrahydrofuran, 1,2-Alkylendioxyd und einer Verbindung mit reaktivem Wasserstoff gibt.

CL 2207USNA

3346136

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylpolyoxi-  
alkylenglykolen, deren Halbestere oder Halbestere durch Copolymerisa-  
tion von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von  
Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, wobei man die Polymerisation  
in einem Reaktor bei Temperaturen unter 50°C an einem fest angeord-  
neten Bleicherde-Katalysator und unter Rückführung des Reaktions-  
gemisches vornimmt, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Reaktions-  
gemisch, welches man nach dem Durchströmen des Reaktors erneut dem  
10 Reaktor zuführt, weniger als 30 Gew.%, bezogen auf das zurückzu-  
führende Reaktionsgemisch, eines Gemisches aus Tetrahydrofuran,  
1,2-Alkylenoxid und einer Verbindung mit reaktivem Wasserstoff gibt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
1,2-Alkylenoxid Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhält-  
nis von Tetrahydrofuran zum 1,2-Alkylenoxid in der Monomerenmischung,  
20 die der Polymerisation zugeführt wird, 20:1 bis 1:20 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeri-  
sation bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 50°C unter Normaldruck  
durchgeführt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeri-  
sation mit einer Verweildauer am Katalysator von 0,5 bis 4 Stunden  
durchgeführt wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbin-  
dung mit reaktivem Wasserstoff Wasser verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbin-  
dung mit reaktivem Wasserstoff eine Carbonsäure verwendet.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen  
Bleicherde-Katalysator mit einem Wassergehalt von unter 1 Gew.% ver-  
wendet.

40

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutyleneoxy-alkylenglykolen

- 05 Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutyleneoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden an Bleicherde-Katalysatoren.

10 In der GB-PS 854 958 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxiden beschrieben, bei dem man die Polymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff und an Bleicherde-Katalysatoren durchführt. Bei diesem Verfahren fallen als Nebenprodukte verhältnismäßig große Mengen niedermolekularer Produkte an, die überwiegend aus oligomeren cyclischen Ethern bestehen.

- 15 Bei diesen unerwünschten oligomeren cyclischen Ethern handelt es sich um Verunreinigungen und inertes Material, deren Entfernung aus den Polymerisaten z.B. eine aufwendige Depolymerisation (EP-OS 6107) erfordert. Aber auch durch diese Behandlungsweise gelingt die quantitative Entfernung
- 20 nicht, die deshalb wünschenswert wäre, weil das Inertmaterial das mechanische Niveau der aus den Copolymeren hergestellten Polyurethane herabsetzt. Die Oligomeren können auch an der Oberfläche der Fertigprodukte ausschwitzen oder von Lösungsmitteln herausgelöst werden, wodurch die Formstabilität der Formkörper beeinträchtigt wird. Zur Vermeidung dieser
- 25 Nachteile wird in der US-PS 4 127 513 der Vorschlag gemacht, als Katalysator einen besonders aktivierten Montmorillonit zu verwenden, der dadurch entsteht, daß man die Säureaktivierung der Bleicherde mit höher konzentrierten Säuren vornimmt, so daß die austauschbaren Alkali- und Erdalkali-Ionen nahezu vollständig durch Wasserstoff substituiert werden.
- 30 Nachteile sind bei diesem Prozeß die hohe Farbzahl der Polymerisate, eine verhältnismäßig geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und ein Anteil von immer noch 5 bis 6 Gew.% an oligomeren cyclischen Ethern.

- 35 Ein weiterer Verbesserungsvorschlag für die Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran unter dem katalytischen Einfluß von aktivierter Bleicherde ist der US-PS 4 228 272 zu entnehmen. Er sieht die Verwendung von Bleicherden mit einem bestimmten spezifischen Porenvolumen, einer definierten Katalysatoroberfläche und einem definierten Porendurchmesser vor. Nach einem Verfahren sollen Produkte mit verbesserter Farbzahl bei erhöhter Polymerisationsgeschwindigkeit erhalten werden. Ihr
- 40 Oligomerengehalt ist aber mit etwa 4 Gew.% (vgl. Spalte 5, Zeile 14 und 15) für die Anwendungen der Copolymeren zur Herstellung von Polyurethanen, an die höhere mechanische Ansprüche gestellt werden, zu hoch.

Bekanntlich liefern alle Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran in Gegenwart von Bleicherden hochmolekulare Copolymere mit endständigen Hydroxylgruppen, die durch 3 bis 4 Gew.% makrocyclische Polyether ohne Hydroxylgruppen verunreinigt sind. Diese makrocyclischen Ether stellen inertes Material dar, weil sie keine mit Isocyanatgruppen reagierende Hydroxylgruppen besitzen. Da diese cyclischen Oligomeren in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, können durch sie Verarbeitungsschwierigkeiten hervorgerufen werden. Sie beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Fertigprodukte nachteilig.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung hochwertiger Copolymere aus Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxiden zu finden, bei dem die Bildung merklicher Mengen cyclischer Ether vermieden wird.

15

Dieses Ziel wurde dadurch erreicht, daß man bei der kontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylenpolyoxialkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, wobei man die Polymerisation in einem

20 Reaktor an einem fest angeordneten Bleicherde-Katalysator und unter Rückführung des Reaktionsgemisches vornimmt, zum Reaktionsgemisch, welches man nach dem Durchströmen des Reaktors erneut dem Reaktor zuführt, weniger als 30 Gew.%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.%, bezogen auf das zurückzuführende Reaktionsgemisch, eines Gemisches aus Tetrahydrofuran, 25 1,2-Alkylenoxid und einer Verbindung mit reaktivem Wasserstoff gibt.

Als 1,2-Alkylenoxide kommen unsubstituierte oder substituierte Alkylenoxide in Betracht. Als Substituenten seien z.B. lineare oder verzweigte Alkylengruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, Phenylreste, 30 durch Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Halogenatomen substituierte Phenylreste oder Halogenatome, vorzugsweise Chloratome genannt. Besonders geeignete 1,2-Alkylenoxide sind z.B. 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die 1,2-Alkylenoxide können einzeln 35 oder in Form von Mischungen, beispielsweise als ein Gemisch aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid verwendet werden.

Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff sind beispielsweise Wasser, ein- und mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol, 40 Butylenglykol, Glycerin, Neopentylglykol und Butandiol sowie insbesondere Carbonsäuren mit z.B. 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignet sind Wasser und Carbonsäuren, wie Ameisensäuren, Essigsäure und Propionsäure, da bei ihrer Verwendung auch bei verhältnismäßig

hohen Polymerisationstemperaturen von z.B. 35 bis 50°C kaum oligomere cyclischen Ether gebildet werden. Bei der Verwendung von Wasser und von mehrwertigen Alkoholen entstehen die freien Polyoxibutylpolyoxialkylenglykole. Verwendet man als Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff Carbon-  
 05 säuren oder einwertige Alkohole, so entstehen dagegen die entsprechenden Halbesther bzw. Halbether der Polyoxibutylpolyoxialkylenglykole.

Als Reaktoren sind z.B. säulenförmige Reaktionsgefäße geeignet, die einen Querschnitt von beliebiger Form, beispielsweise eines Quadrates oder  
 10 einer Ellipse aufweisen. Zweckmäßigerweise verwendet man langgestreckte zylinderförmige Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Innendurchmesser zu Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im allgemeinen 1:2 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Die Reaktoren können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise verwendet  
 15 man als Reaktoren jedoch senkrecht stehende Röhrenöfen, bei denen der Rohrdurchmesser etwa 10 bis 100 mm beträgt, wenn die Wärmetönung im Reaktionsgefäß abgeführt werden soll. Wird die Temperatur durch einen im äußeren Kreislauf eingebauten Wärmetauscher reguliert, so kann man als Reaktor auch einen Schlachtofen verwenden.

20 Die als Katalysatoren zu verwendenden Bleicherden werden z.B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. IV, Seiten 541 bis 545 beschrieben. Es sind natürliche oder synthetische Bleicherden, wie Aluminiumhydrosilikate oder Aluminiummagnesiumhydrosilikate vom Typ des Montmorillonits, die durch Säure aktiviert sein können  
 25 und z.B. unter der Bezeichnung "(R)Tonsil" im Handel erhältlich sind. Synthetische Bleicherden werden z.B. in der GB-PS 854 958 beschrieben. Bleicherden enthalten, bedingt durch ihre Herstellung wechselnde Wassermengen von ca. 2 bis 7 Gew.%. Durch Trocknen oberhalb von 100°C verlieren  
 30 die Bleicherden das adsorbierte Wasser, nehmen es an der Luft aber wieder auf, da sie hygroskopisch sind. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit Bleicherde-Katalysatoren erzielt, deren Wassergehalt unter 1 Gew.%, insbesondere unter 0,5 Gew.% liegt.

35 Zur Herstellung der im Reaktor fest angeordneten Bleicherde-Katalysatoren verfährt man z.B. so, daß man die handelsüblichen wasserhaltigen Bleicherden z.B. mit Bindemitteln, insbesondere Wasser, verknetet und zu Formkörpern verpreßt. Anschließend werden die wasserhaltigen Formkörper oberhalb 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis 700°C bei Normal-  
 40 druck oder bei vermindertem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, z.B. Edelgasen, wie Helium oder Argon, oder insbesondere Stickstoff, entwässert. Der Wassergehalt der

Katalysatorformkörper liegt danach unter 1 Gew.%. Man reduziert ihn vorzugsweise auf Werte unter 0,5 Gew.%.

- Die Bleicherdepreßlinge können z.B. die Form von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen. Bei Verwendung von kugelförmigen Bleicherdeformkörpern weisen die Kugeln im allgemeinen einen Durchmesser von 2 bis 15 mm, vorzugsweise 3 bis 5 mm auf. Als zylinderförmige Formkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser von 2 bis 6 mm verwendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Formkörper weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das dem der zylinderförmigen Formkörper entspricht.

- Die Katalysator-Formkörper werden in dem Reaktor z.B. durch einfaches Aufschütten fest angeordnet. Das durch das Reaktionsgemisch durchströmte Katalysatorbett muß auch nach längerem Betrieb nicht erneuert werden, da die Katalysator-Formkörper ihre ursprüngliche feste Form behalten und keinen Abrieb erleiden. Die Katalysatoren zeichnen sich auch durch einen geringen Aktivitätsverlust aus und besitzen eine lange Lebensdauer.

- Die monomeren Einsatzstoffe Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxide werden zweckmäßigerweise in möglichst reiner Form verwendet. Dadurch wird eine lange Lebensdauer der Bleicherde-Katalysatoren gewährleistet. Das Tetrahydrofuran wird zum Zwecke der Reinigung vor der Polymerisation mit starken Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren, Silikagel und vorzugsweise Bleicherden nach dem in der EP-OS 3112 beschriebenen Verfahren vorbehandelt.

- Das Molverhältnis, in dem man die Monomeren Tetrahydrofuran und Alkylenoxid zur Reaktion bringt, kann in weiten Grenzen variiert werden. Bei vorteilhaften Monomerenmischungen liegt das Molverhältnis Tetrahydrofuran zu Alkylenoxid zwischen den Werten 20 zu 1 und 1 zu 20, vorzugsweise zwischen 10 zu 1 und 1 zu 10 und insbesondere zwischen 10 zu 1 und 1 zu 5. Die Konzentration an der Verbindung mit aktivem Wasserstoff im Ausgangsgemisch liegt meist im Bereich von 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 Mol.%.

- Die Copolymerisation wird in dem fest angeordneten Katalysatorbett bei Temperaturen von 0 bis 50°C, vorzugsweise zwischen 20 und 45°C bei Normaldruck durchgeführt. Copolymerisationsmischungen mit einem hohen Ethylenoxid-Anteil werden zweckmäßigerweise unter erhöhtem Druck copolymerisiert. Bei diesen Reaktionstemperaturen beträgt die bevorzugte Verweilzeit am Katalysator 0,5 bis 4 Stunden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren leitet man das Gemisch der Ausgangsstoffe zur Copolymerisation durch den Reaktor, wobei man das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch zum erneuten Durchsatz in den Reaktor zurückleitet. Dabei wird zum Reaktionsgemisch vor der erneuten Einleitung in  
 05 den Reaktor weniger als 30 Gew.%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.%, bezogen auf das zurückzuführende Reaktionsgemisch, an dem Gemisch der monomeren Ausgangsstoffe frisch zugegeben. Während sich die Verbindung mit reaktivem Wasserstoff stets nahezu vollständig umsetzt, verbleibt ein  
 10 aktionsgemisch.

Da die Copolymerisation exotherm verläuft, sorgt man durch Kühlung des Reaktors oder des Stroms des Reaktionsgemisches, der außerhalb des Reaktors im Kreislauf gepumpt wird, für Temperaturkonstanz. In dem Maße, in  
 15 dem man dem Reaktor frisches Ausgangsgemisch zuführt, wird aus dem aus dem Reaktor austretenden Reaktionsgemisch kontinuierlich ein Teilstrom abgezweigt. Dieser das Verfahrensprodukt enthaltende Teilstrom ist im wesentlichen frei von 1,2-Alkylenoxid bzw. von Tetrahydrofuran und von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff. Er besteht z.B. aus einem Gemisch  
 20 aus 30 bis 60 Gew.% Copolymerisat und 40 bis 70 Gew.% Tetrahydrofuran. Die Umsetzung liegt im allgemeinen zwischen 35 und 55 % des eingesetzten Tetrahydrofurans. Das überschüssige Tetrahydrofuran wird durch Destillation unter Umständen im Vakuum vollständig abgetrennt. Die im Sumpf zurückbleibenden Glykole können nun direkt zur Herstellung von Polyurethan-  
 25 harzen verwendet werden. Die entsprechenden Halbesteuer müssen dabei von der Umsetzung mit den Isocyanaten zu den Glykolen verseift werden. Die entsprechenden Halbesteuer lassen sich ohne weitere Behandlung als Schmierstoffe verwenden.

30 Die erhaltenen Produkte, insbesondere solche mit Molekulargewichten von 300 bis 5.000 sind für die Herstellung von Polyurethanen oder Polyesterhervorragend geeignet. Sie verleihen den Fertigpolymerisaten ein hohes mechanisches Niveau bei guter Kältefestigkeit, Mikroben- und Verseifungs-  
 35 festigkeit. Im Vergleich zu Polytetramethylenetherglykol besitzen sie einen niedrigen Erstarrungspunkt und können daher vorwiegend in flüssiger Form verarbeitet werden, ohne daß zuvor kostspielige Verflüssigungs- oder Schmelzprozesse durchgeführt werden müssen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den erheblichen Vorteil, daß bei der  
 40 Copolymerisation praktisch keine Nebenprodukte, insbesondere keine cyclischen Oligomere gebildet werden und daß die Reaktion zu einem vollständigen Umsatz des 1,2-Alkylenoxids und der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff führt. Die erhaltenen Copolymerisate besitzen eine äußerst niedrige



Farbzahl, was sich sehr günstig auf die Verarbeitung auswirkt. Die Polymerisate weisen pro Molekül 2 Hydroxylgruppen, eine Hydroxylgruppe und eine Estergruppe oder eine Hydroxylgruppe und eine Ethergruppe auf. Erstaunlicherweise erhält man bei der Verwendung von Bleicherde in getrocknetem Zustand besonders vorteilhafte Ergebnisse, obwohl die Polymerisation in Gegenwart von Wasser als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff durchgeführt werden kann. Unerklärlicherweise sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, wenn Bleicherden verwendet werden, die z.B. 3 bis 5 Gew.% Wasser enthalten.

05  
10

Das erfindungsgemäße Verfahren weist weiterhin den Vorteil auf, daß die fertige Reaktionsmischung, in der die Copolymeren in Konzentrationen von 40 bis 60 % enthalten sind, nur der Befreiung von überschüssigem Tetrahydrofuran bedürfen, um der Endanwendung, z.B. der Herstellung von Polyurethanen zugeführt werden zu können. Das zweckmäßigerweise durch Destillation im Vakuum zu entfernende Tetrahydrofuran kann erneut, ohne daß es einer Reinigungsoperation bedarf, für die Umsetzung verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern ohne es zu begrenzen. Die genannten Teile sind Gewichtsteile; sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Litern.

#### Beispiel 1

25 Marktgängiges technisches Tetrahydrofuran wurde nach Beispiel 1 der EP-OS 3112 gereinigt und für die Copolymerisation verwendet.

Aus im Handel unter der Bezeichnung (R)Tonsil Optimum FF der Süd-Chemie AG, München erhältlichen Bleicherden wurden Strangpreßlinge mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm und einer durchschnittlichen Länge von 4 mm hergestellt und 4 Stunden bei 200°C getrocknet.

Die getrockneten Strangpreßlinge wurden in ein mit einem thermostatisierten Kühlmantel versehenes Reaktionsrohr mit einem Inhalt von 1.000 Volumenteilen und einem Verhältnis von Durchmesser zu Länge von ungefähr 5 zu 70 eingefüllt. In dem Reaktionsrohr wurde der wie folgt beschriebene stationäre Reaktionszustand eingestellt. Eine Lösung aus 48 Teilen Tetrahydrofuran und 52 Teilen eines Copolymerisates, das aus 32 Gew.-Teilen Tetrahydrofuran und 20 Gew.-Teilen Propylenoxid erhalten worden war, wurde mit einer Geschwindigkeit von 5.000 Gew.-Teilen pro Stunde am unteren Ende aus dem Reaktionsrohr herausgepumpt, über einen Wärmetauscher gegeben, durch den die Temperatur auf 35°C eingestellt wurde, und danach dem Reaktionsrohr von oben wieder zugeführt. Zum Reaktionsgemisch wurden kurz

- vor Eintritt in das Reaktionsrohr stündlich 200 Teile eines Frischzu-  
laufes gegeben, der aus 80 Teilen Tetrahydrofuran, 20 Teilen Propylenoxid  
und 1,3 Teilen Wasser zusammengesetzt war. Durch den Kühlmantel des Re-  
aktionsrohres wurde ein Kühlmedium geleitet, dessen Temperatur zwischen  
05 33 und 35°C gehalten wurde. Am unteren Ende des Reaktionsrohres war eine  
seitliche Ableitung angebracht, die zu einem Siphon führte, welcher der  
Höhe des gefüllten Reaktionsrohres entsprach. Aus dieser Ableitung  
strömte Reaktionsgemisch im Ausmaß der durch den Frischzulauf bedingten  
Volumenzunahme. Der Siphon war so hoch angebracht, daß das Reaktionsrohr  
10 in Abwesenheit einer oberen Gasphase, d.h. ganz mit Flüssigkeit gefüllt,  
betrieben werden konnte. Wurde der durch die Ableitung erhaltene Re-  
aktionsaustrag durch Verdampfen vom nicht umgesetzten Tetrahydrofuran  
unter Normaldruck und im Vakuum befreit, so erhielt man stündlich  
108 Teile eines Blockcopolymerisates, das nach Analysenergebnissen der  
15 <sup>1</sup>H-NMR bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Methode aus 32 Teilen Tetrahydrofuran und 20 Teilen  
Propylenoxid aufgebaut war. Das Polyetherglykol hatte 65 % primäre sowie  
35 % sekundäre Hydroxylgruppen und ein Molekulargewicht, berechnet aus  
der Hydroxylzahl, von 990. Die Farbzahl lag bei 10 APHA. Es ließ sich  
nach den üblichen Methoden mit Isocyanaten zu Polyurethanen oder mit Di-  
20 carbonsäuren zu Polyester verarbeiten. Wie durch Vakuumdestillation bei  
einem Vakuum von 10<sup>-7</sup> Torr und 200°C Verdampfungstemperatur festgestellt  
wurde, enthielt das so gewonnene Copolymerisat weniger als 1 % flüchtige  
oligomere cyclische Ether.

## 25 Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch Propylenoxid durch die äquimole-  
kulare Menge Ethylenoxid ersetzt wurde. Es wurde ein vollständiger Umsatz  
des Ethylenoxides und ein solcher von 46 % des Tetrahydrofurans erreicht.  
30 Das Copolymerisat war frei von cyclischen Oligomeren und hatte eine Farb-  
zahl von 30 APHA.

## Beispiel 3

- 35 Entsprechend Beispiel 1 wurde bei 25°C ein Monomergemisch aus  
258 Teilen Tetrahydrofuran, 64 Teilen Propylenoxid und 23 Teilen Neopen-  
tylglykol polymerisiert. Die Verweildauer wurde nicht geändert. Bei voll-  
ständigem Umsatz des Propylenoxids wurden ca. 40 % des eingesetzten Tetra-  
hydrofurans in das Polymere eingebaut. Es wurde ein vom oligomeren cycli-  
40 schen Ether freies Polymerenetherglykol mit dem Molekulargewicht 980 er-  
halten.

#### Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Monomergemisch aus 266 Teilen Tetrahydrofuran, 67 Teilen Propylenoxid und 21 Teilen Butandiol-1,4 polymerisiert. Das Propylenoxid wurde quantitativ zum Copolymeren umgesetzt. Vom eingesetzten Tetrahydrofuran wurden 52 Gew.% in das Polymere eingebaut. Das Molekulargewicht des polymeren Polyetherglykols betrug 1.050. Der Anteil an cyclischen Oligomeren betrug 2 Gew.%.  
05

10

#### Vergleichsbeispiel

(Wiederholte Rückführung des Reaktionsgemisches unter Frischzugabe von Propylenoxid, entsprechend der Lehre von Beispiel 1 der britischen Patentschrift 854 958.)  
15

Wie im Beispiel 1 der GB-PS 854 958 beschrieben, wurde zunächst ein stationärer Reaktionszustand bei 35°C eingestellt. Dann wurden pro Stunde 5000 Gewichtsteile des Reaktionsproduktes, das aus einer 52 gew.%igen Lösung des Copolymerisates in Tetrahydrofuran bestand, umgepumpt. Der Reaktionskreis war mit einem Zusatzgefäß (1000 Vol.-Teile) ausgerüstet. Dem Reaktionsrohr wurden am oberen Ende mit einer Geschwindigkeit von 1000 Gewichtsteilen pro Stunde Propylenoxid zugeführt. Nach zwei Stunden war aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch eine Mischung entstanden, die aus 60 Gew.% Polymerisat und 40 Gew.% Tetrahydrofuran bestand. Das Polymerisat setzte sich aus 32 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran und 40 Gewichtsteilen Propylenoxid zusammen. Durch Destillation in Vakuum wurde festgestellt, daß 12 Gew.% flüchtige oligomere cyclische Ether entstanden waren.  
20  
25

30

#### Beispiel 5

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde als Frischzulauf ein Monomergemisch aus 577 Teilen Tetrahydrofuran, 60 Teilen Propylenoxid und 31 Teilen Essigsäure bei 40°C polymerisiert. Das Propylenoxid setzte sich vollständig und das Tetrahydrofuran zu 45 % um. Das Polymerisat besaß eine OH-Zahl von 45 mg KOH/g und eine Verseifungszahl von 43 mg KOH/g. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 1250.  
35

40

Man verfuhr wie beschrieben, wobei man diesmal jedoch als Frischzulauf ein Monomerengemisch aus 120 Teilen Tetrahydrofuran, 600 Teilen Propylenoxid und 38 Teilen Essigsäure verwendete. Durch Polymerisation bei 25°C erhielt man ein Mischoligomerisat, das zu 60 Gew.% aus Propylenoxid und 05 40 Gew.% aus Tetrahydrofuran aufgebaut war. Das Molekulargewicht betrug 900.